

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-249120A

(43)Date of publication of application : 14.09.2001

(51)Int.Cl.

G01N 30/60

(21)Application number : 2000-108754

(71)Applicant : DAISO CO LTD

SUMIKA CHEMICAL ANALYSIS
SERVICE LTD
GOEI SHOJI KK

(22)Date of filing : 06.03.2000

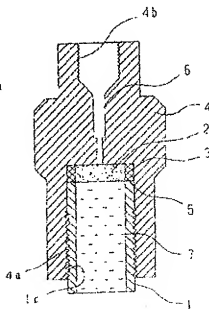
(72)Inventor : MATSUMOTO YONEZO
MATSUSHITA YASUHIRO
MASAYAMA TOSHIYUKI
UMEHARA KAZUHIRO
FURUYA YUKIHIRO
HIEDA MASATO
YAMAGUCHI NOBORU
MUKAI TOSHIKAZU

(54) COLUMN FOR LIQUID CHROMATOGRAPHY

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To improve dispersion of a sample, increase the theoretical number of steps of a column for liquid chromatography, and increase the area of adsorption to dirt on the sample for prolonged longevity by improving the material of frit attached to the column.

SOLUTION: The column for liquid chromatography comprises a column body 1, the frit 2, a sleeve 3 and an end fitting 4. The frit 2 made of porous glass is attached to the column.



Detailed Descriptions of the Invention:

.....

[0003]

The material for the column body 1 and the end fitting 4 may be made of a known metal or resin, and generally those made of stainless are used. Furthermore, the material for the sleeve 3 is a resin. As the material for the frit 2, sintered stainless is generally used. However, the pore size of the sintered stainless is 1 to 20 μm , generally about 2 μm , and the penetration ratio is 10 to 35%. A typical commercially available frit was this sintered product, and one had no other choice but to use a frit of this kind. However, it is difficult to consider that dispersion of a sample is sufficient from the above-mentioned physical properties, and the frit was not sufficient one since a sufficient number of theoretical plates of a column was not exhibited, air pores were clogged by the contaminant of a sample injected to cause increase in the back-pressure of a sample mobile phase, and the like.

.....

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-249120

(P2001-249120A)

(43) 公開日 平成13年9月14日 (2001.9.14)

(51) IntCl.⁷

G 0 1 N 30/60

識別記号

F J

G 0 1 N 30/60

データベース(参考)

B

審査請求 未請求 請求項の数1 審面 (全5頁)

(21) 出願番号 特願2000-108754(P2000-108754)

(22) 出願日 平成12年3月6日(2000.3.6)

(71) 出願人 000108933

ダイソー株式会社

大阪府大阪市西区江戸堀1丁目10番8号

(71) 出願人 390000686

株式会社住化分析センター

大阪府大阪市此花区香日出中3丁目1番135号

(71) 出願人 592001458

互栄商事株式会社

大阪府大阪市中央区北浜4-7-19

(74) 代理人 100076957

弁理士 門多 達

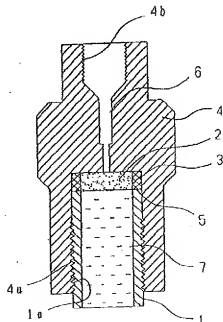
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 液体クロマトグラフィー用カラム

(57) 【要約】

【課題】 液体クロマトグラフィーのカラムに装着されるフリットの材質を改善することにより、試料の分散を良好ならしめカラムの理論段数を増加し、試料の汚れに対する吸着面積を大にし耐使用時間の長期化を図る。

【解決手段】 カラムボディ1、フリット2、スリーブ3、エンドフィッティング4からなる液体クロマトグラフィー用カラムであって、多孔質ガラス製のフリット2を装着する。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 カラムボディ、フリット、スリーブ及びエンドフィッティングからなる液体クロマトグラフィー用カラムであって、多孔質ガラスをフリットとして装着したことを特徴とする液体クロマトグラフィー用カラム。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、液体クロマトグラフィー用カラムに関するものである。

【0002】

【従来の技術】 有機化学、生化学、医学、食品、環境等の分野における試料中の成分の分離、分析、分取に液体クロマトグラフィーが汎用されている。液体クロマトグラフィー用カラムは図1に示すようにカラムボディ1、フリット2、スリーブ3及びエンドフィッティング4からなっている。また分岐効果をもたせしめる場合、分岐板が用いられる。すなわちフリット2と分岐板（図示していない）がスリーブ3内に収納されて、エンドフィッティング4内に装着されており、カラムボディ1の外周面に切られた雄ねじ1aとエンドフィッティング4の一端部の内周面に切られた雌ねじ4aが嵌合されることにより、カラムボディ1とエンドフィッティング4が嵌合し、カラムボディ1の端部5とスリーブ3が面接触して、密閉される構造となっている。またエンドフィッティング4の中央部には液体クロマトグラフィーの液体を流すための通路（流路）6が設けられており、エンドフィッティング4の他端部には雌ねじ4bが切られており、配管（図示していない）と接続されるようになっている。従来のフリットは、主にステンレス粉を焼き固めたものが使用されており、細孔が貫通孔と非貫通孔とより形成され、流路の範囲が限られ、分岐効果をより一層向上させるため、分岐板を用いることもあった。なおカラムボディ1の内部にはシリカゲル、アルミナ、多孔質ガラス、樹脂等の充填剤7が充填されており、同形のフリット（図示していない）が底部に取り付けられて充填剤7を保持している。

【0003】 カラムボディ1及びエンドフィッティング4の材質としては公知の金属製又は樹脂製でよく、通常ステンレス鋼が用いられる。またスリーブ3の材質は樹脂製である。フリット2の材質は通常ステンレス焼結体を用いられる。しかしこのステンレス焼結体の細孔径は1～20μm、通常約2μmであり貫通率は10～35%である。市場で入手できるフリットとしては、この焼結体が代表的なものであり、この種類のものを使用せざるを得なかった。しかし、上記のような物性では試料の分岐が十分であるとは言い難く、カラムの理論段数が十分に出なかったり、注入する試料の汚れによって気孔が詰まり、試料移動相の背圧の上昇の原因となる等、満足のできるものではなかった。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】 本発明の目的は、上記液体クロマトグラフィーのカラムに装着されるフリットの材質を改良することにより、試料の分岐を良好ならしめ、カラムの理論段数を増加し、試料の汚れに対する吸着面積を大にし、耐用使用時間の長期化を図ることにある。

【0005】

【課題を解決するための手段】 本発明によれば、カラムボディ1、フリット、スリーブ及びエンドフィッティングからなる液体クロマトグラフィー用カラムであって、多孔質ガラスをフリットとして装着したことを特徴とする液体クロマトグラフィー用カラムが提供される。

【0006】 多孔質ガラスは、表面修飾を施したものの、表面修飾を施さないものの使用が考えられ、庫相系、逆相系の充填剤との組み合わせが可能である。充填剤を修飾する化学薬品として、n-オクタデシルジメチルクロシラン（以下ODSという）が知られているが、それ以外にも、 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_x\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{Cl}$ （ $x=1\sim 29$ 、 $m=0\sim 3$ 、 $n=3\sim 0$ ）なる構造を持つ化合物、 $\text{R}(\text{CH}_2)_x\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{Cl}$ （ $\text{R}=\text{NC}$ 、フェニル、 $x=1\sim 4$ 、 $m=0\sim 3$ 、 $n=3\sim 0$ ）なる構造を持つ化合物等が有効であり、エンドキャップを施すのが通例である。一般に液体クロマトグラフィーに用いられている充填剤に制約を加えるものではない。

【0007】

【発明の実施の形態】 本発明の実施の形態は、フリットの材質を多孔質ガラスに変更するのみで、他は図1に示す液体クロマトグラフィー用カラムと同様である。多孔質ガラスの種類については特に制限はないが、典型例として特公平2-62503号公報に記載された製法により製造された耐薬品性多孔質ガラスが挙げられる。この多孔質ガラスは、 SiO_2 40～75重量%、 B_2O_3 15～40重量%、アルカリ土類金属酸化物5～30重量%、 ZrO_2 4～20重量%、 Na_2O 0～20重量%及び Al_2O_3 0～5重量%からなる原料組成物を、溶融成形後500～800℃で熱処理し SiO_2 と ZrO_2 とを主成分とする相と、それ以外の酸化物を主成分とする相とからなる組織を形成させた後、後者を酸で溶出除去しさらに洗浄処理して細孔内のゲル化物を除去することによって製造される。従来のフリットで用いられたステンレスの焼結体は、孔がつぶれた孔の径のパラツキがあったが、本発明で用いられる多孔質ガラスは、その均一な貫通孔により試料の分散効率が増し、カラムの断面積が全カラム長に対して有効に利用できるため、カラムの理論段数を向上させることが可能となる。このフリットは径0.5～6mm、厚0.5～1.0mmの円筒形で、均一な0.1～数10μmの貫通孔を有し、貫通率は約50%である。

【0008】試料はこのフリットを経てカラムに入り、カラム中の充填剤であるシリカゲルにより試料中の各成分が分離される。分離された各成分は検出器によって、例えば吸光度を測定する等によって検出され、その結果が積分機器により処理されてクロマトグラムに表される。

【0009】フリットによる試料の分散は、孔径が揃っている程、貫通率がなる程良好である。例えば図2Aに示すように、1つの貫通孔8のみで充填層7に試料を分散させる場合は、充填層中で矢印Bに示す液流が横方向に拡散し、液の流通に遅れを生じ、図3に示すクロマトグラムにおいてピークAが実線で示すように鋭くなく点線で示すようなテーリングTを生ずる。図2Bの如く、均一な孔径の多数の貫通孔8がフリット2に存在する場合は、試料の移動相の液流も均一で遅れを生ぜずクロマトグラムのピークも鋭くなる。

【0010】また、試料中に金属と反応する物質が存在する場合、従来のステンレス焼結体をフリットとして使用すれば、吸着を起したり、ピークのテーリングの原因となるが、本発明のように多孔質ガラスをフリットとして使用すると、金属の影響が少なくなりクロマトグラムのピーク形状が改善される。

【0011】なお、前記のように充填剤であるシリカゲルの表面が有機物で修飾された修飾型シリカゲルを使用する場合は、フリットとして使用する多孔質ガラスも同様に修飾することが好ましい。すなわちシリカゲルを多孔質ガラスと同質のものとすることにより、フリットにより試料中の特定の不純物が捕捉されるのでシリカゲル充填剤を汚すことがなくなる。

【0012】本発明者らの研究によると、細孔径120オングストローム、粒径5 μ mのODSで修飾しエンドキャップを施した全多孔性シリカゲルを充填したカラムでは、分離段数が10～18%上昇し、5～20倍の注入回数が増加が認められた。

【0013】

【実施例】以下、実施例により本発明を具体的に説明する。

実施例1

特公2-82503号公報の方法で製造したODSで修飾しエンドキャップを施した耐薬品性多孔質ガラスの径4mm、厚み4mmのフリットを図1に示す装置に装着した。このフリットを装着した径4、6mm、長さ150mmのステンレス製カラムに、シリカゲルとして商品名ダイソールSP-120-5-ODS-AP(細孔径120オングストローム、粒径5 μ m、ODSで修飾しエンドキャップを施した全多孔性シリカゲル)を充填した。移動相としてメタノール/水=70/30を使用し流速=1ml/min、温度40℃の分析条件でナフタレンの段数を測定したところ、従来のステンレス焼結体をフリットとして使用したカラムでは90,000

±5,000段/メートルであったものが、本発明のフリットを装着したカラムでは100,000±5,000段/メートルと、カラムの段数が10%以上改善された。

【0014】実施例2

実施例1と同様の装置を使用し、同型のステンレス製カラムに商品名SUMIPAX ODS A-05-4615と同等のシリカゲルを充填し、移動相として検出液/アセトニトリルを70/30から30/70までグラジエントをかけ、1ml/min、温度25℃でサンプルの注入可能な回数を測定したところ、従来のステンレス焼結体をフリットとして使用したカラムに比べて以下のように注入回数が改善された。

【0015】

【表1】

注入試薬	ステンレス焼結体	多孔質ガラス
反応液A	20回	400回
薬品代謝物	100回	500回

【0016】実施例3

実施例1と同様の装置を使用し、同型のステンレス製カラムに商品名SUMIPAX ODS C-05-4615と同等のシリカゲルを充填し、移動相としてメタノール/水=70/30を使用し、流速1ml/min、温度25℃の分析条件で試料としてヘキサンに溶解させたトルエン、ナフタレンを3 μ l注入してフリットの攪拌効果を比較した結果を図4、図5に示す。ヘキサンはメタノールに溶解しにくいため、従来のステンレス焼結体をフリットとして用いたもの(図4)のピークのテーリングは大きい。多孔質ガラスをフリットとして用いたものはピークが高く、テーリングが大幅に改善される(図5)。

【0017】

【発明の効果】本発明によれば、多孔質ガラスを液体クロマトグラフィー用カラムのフリットとして使用することにより、従来のステンレス焼結体を使用する場合と比較して、以下のような利点が認められる。

- (1) 試料の分散効率が向上し、クロマトグラムのピークの形状が改善され、カラムの理論段数が上昇する。
- (2) 試料の汚れに対する吸着面積が削減できるので試料の注入回数も大幅に増加し、耐使用時間の長期化が図れる。
- (3) 攪拌効果が上昇し、ピークのテーリングが小さくなる。また金属の影響が低減でき、クロマトグラムのピークの状態が改善されることが容易に判定できる。

【図面の簡単な説明】